

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-7333

(P2003-7333A)

(43) 公開日 平成15年1月10日 (2003.1.10)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

データベース^{*} (参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-192634(P2001-192634)

(22) 出願日 平成13年6月26日 (2001.6.26)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 竹原 雅裕

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社内

(72) 発明者 木下 信一

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

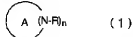
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電解液及びこれを用いた非水系電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電効率が高く、容量維持特性に優れ、かつ、広い温度範囲における電池特性及び安全性に優れた高エネルギー密度の非水系電解液二次電池及びこれを用いる非水系電解液を提供する。

【解決手段】 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 δ -カプロラクトン又は ϵ -カプロラクトンから選ばれるラクトン化合物及び一般式 (1)

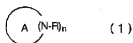


(式中、Aはカルボニル基を有する含窒素ヘテロ環を表し、Rはアルキル基、アルケニル基又は(ヘテロ)アリール基を表し、nは自然数を表す。ただし、nが2以上のとき、Rはそれぞれ異なってもよい。) で表される含窒素ヘテロ環化合物を含有する非水溶媒に、電解質としてリチウム塩を溶解させた非水系電解液を使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ラクトン化合物及び一般式(1)

【化1】



(式中、Aはカルボニル基を有する含窒素ヘテロ環を表し、Rはアルキル基、アルケニル基又は(ヘテロ)アリール基を表し、nは自然数を表す。ただし、nが2以上るとき、Rはそれぞれ異なっているもよい。)で表される含窒素ヘテロ環化合物を含有する非水溶媒に、リチウム塩を溶解させたことを特徴とする非水系電解液。

【請求項2】 非水溶媒が、ラクトン化合物を10～99、8重量%及び含窒素ヘテロ環化合物を0、1～10重量%含むことを特徴とする請求項1記載の非水系電解液。

【請求項3】 ラクトン化合物が、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトン、γ-カプロラクトン、δ-カプロラクトン及びε-カプロラクトンよりなる群から選ばれたものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の非水系電解液。

【請求項4】 含窒素ヘテロ環化合物が、1-アルキルピロリジン化合物、1-アルキルピペリジン化合物、3-アルキルオキサゾリジン化合物、1, 3-ジアルキルイミダゾリジン化合物、1, 3-ジアルキルヘキサヒドロピリミジン化合物及びN-アルキルオキサジノン化合物よりなる群から選ばれたものであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の非水系電解液。

【請求項5】 含窒素ヘテロ環化合物が、1-メチル-2-ピロリジン、1-ビニル-2-ピロリジン、3-メチル-2-オキサゾリジン、3-ビニル-2-オキサゾリジン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジン、1, 3-ジビニル-2-イミダゾリジン、1, 3-ジメチルヘキサヒドロピリミジン-2-オン、1, 3-ジビニルヘキサヒドロピリミジン-2-オン、3-メチル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 3-オキサジノン-2-オン及び3-ビニル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 3-オキサジノン-2-オンよりなる群から選ばれたものであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の非水系電解液。

【請求項6】 リチウム塩が、LiPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)、LiPF₃(C₂F₅)₃及びLiB(CF₃COO)₄よりなる群から選ばれたものであることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の非水系電解液。

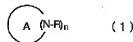
【請求項7】 非水溶媒が、フェニルカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、エチレンサルファイト、プロパンスルトン、無水コハク酸、無水マロン酸、無水マレイン酸及び無水フタ

ル酸よりなる群から選ばれた皮膜生成剤を含有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の非水系電解液。

【請求項8】 非水溶媒が皮膜生成剤を0、1～5重量%を含有することを特徴とする請求項7記載の非水系電解液。

【請求項9】 γ-ブチロラクトンを10～99、9重量%;エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、n-プロピルイソプロピルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート、ジイソブチルカーボネート、ジ-t-ブチルカーボネート、n-ブチルイソブチルカーボネート、n-ブチル-t-ブチルカーボネート、イソブチル-t-ブチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチル-n-プロピルカーボネート、n-ブチルメチルカーボネート、イソブチルメチルカーボネート、t-ブチルメチルカーボネート、エチル-n-プロピルカーボネート、メチル-n-ブチルカーボネート、イソブチル-n-ブチルカーボネート、t-ブチル-n-ブチルカーボネート、n-ブチルイソブチルカーボネート、イソブチルイソブチルカーボネート、t-ブチルイソブチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸-i-プロピル、酢酸-n-ブチル、酢酸-i-ブチル、酢酸-t-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸-n-プロピル、プロピオン酸-i-プロピル、プロピオン酸-n-ブチル、プロピオン酸-i-ブチル、プロピオン酸-t-ブチル、ジメトキシメタン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシメタン、ジエトキシエタン及びエトキシメトキシメタンよりなる群から選ばれたものを0～89、9重量%;一般式(1)

【化2】



(式中、Aはカルボニル基を有する含窒素ヘテロ環を表し、Rはアルキル基、アルケニル基又は(ヘテロ)アリール基を表し、nは自然数を表す。ただし、nが2以上るとき、Rはそれぞれ異なっているもよい。)で表される含窒素ヘテロ環化合物を0、1～10重量%、ビニルカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、エチレンサルファイト、プロパンスルトン、無水コハク酸、無水マロン酸、無水マレイン酸及び無水フタル酸よりなる群から選ばれた化合物を0～5重量%含有する非水溶媒に、LiPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、L

iN (C₂F₅SO₂)₂, LiN (CF₃SO₂) (C₄F₉SO₂)₂, LiPF₆ (C₂F₅)₃, LiB (CF₃COO)₄よりなる群から選ばれたリチウム塩を溶解させたことを特徴とする非水系電解液。

【請求項10】 金属リチウム、リチウム合金又はリチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む負極と、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む正極と、請求項1乃至9のいずれかに記載の電解液からなることを特徴とする非水系電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水系電解液及びこれを用いた非水系電解液二次電池に関する。詳しくは、充放電効率が高く、容量維持特性に優れ、かつ、広い温度範囲における電池特性及び安全性に優れた高エネルギー密度の非水系電解液二次電池及びそれを与える非水系電解液に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の電気製品の軽量化、小型化に伴い、高いエネルギー密度を持つリチウム二次電池の開発が以前にもまして望まれており、また、リチウム二次電池の適用分野の拡大に伴い電池特性の改善も要望されている。リチウム二次電池では、電極表面において電解液の溶媒の分解が起こり、これが充放電効率や容量維持の低下の原因となっている。例えば、黒鉛系の種々の電極材を単独、又はリチウムを吸蔵及び放出することが可能な負極材と混合して負極とした非水系電解液二次電池では、プロピレンカーボネートを主溶媒とした電解液を用いると、負極表面で溶媒の分解反応が起こり、黒鉛へのスムーズなリチウムの吸蔵及び放出が不可能となることが知られている。

【0003】一方、エチレンカーボネートを電解液溶媒として用いた場合は、プロピレンカーボネートと比べ分解が少ないものの、エチレンカーボネートは室温で固体であり、粘度が高いため、取扱いづらいという欠点がある。また、γ-ブチロラクトンは、低粘度、かつ高誘電率という非水系電解液用の非水溶媒に望まれている優れた性質を有するものの、正負両電極表面上で電気化学的な分解が生ずるという欠点を有している。特開平11-31525号公報には、主溶媒としてγ-ブチロラクトンを用い、副溶媒として15〜35容量%程度のエチレンカーボネートを含む電解液を用いることにより、電極表面上における溶媒の分解を抑えることができることが記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】γ-ブチロラクトンとエチレンカーボネートとを併用した電解液は、エチレンカーボネートとγ-ブチロラクトン以外の低粘度溶媒とを併用した電解液と比較して、電気化学的な耐酸化性、耐還元性に劣るため、高温時の電池の容量維持率等に問

題があり、更なる改良が望まれていた。

【0005】また、電解液の組成がリチウム二次電池の充放電特性や容量維持特性に影響を与えることから、電解液に種々の化合物を含有させて上述の特性を改善することが検討されている（特開平3-57169号、同8-321312号、同10-14529号、同11-273728号、特開2000-285962号各公報参照）。しかし、溶媒中にラクトン化合物を含む電解液溶媒については、有効な化合物は未だ知られていない。

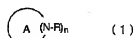
【0006】本発明は、広い温度範囲において優れた充放電特性や容量維持特性等の電池特性を有し、かつ安全性の高い非水系電解液二次電池を与える非水系電解液を提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するために種々の検討を重ねた結果、ラクトン化合物及び一般式(1)

【0008】

【化3】



【0009】(式中、Aはカルボニル基を有する含窒素ヘテロ環を表し、Rはアルキル基、アルケニル基又は(ヘテロ)アリール基を表し、nは自然数を表す。ただし、nが2以上のとき、Rはそれぞれ異なっている。)で表される含窒素ヘテロ環化合物を含有する非水溶媒に、リチウム塩を溶解させた非水系電解液を用いたリチウム二次電池は、初期の充電時から電極表面にリチウムイオン透過性で安定性のよい被膜が効率よく生成して電解液の分解を抑制するので、広い温度範囲において、充放電効率及び容量維持特性等の電池特性に優れ、かつ高い安全性を有することを見だし、本発明を完成させるに至った。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明では、電解液の溶媒としてラクトン化合物を含むものを用いる。ラクトン化合物としては、通常はγ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトン、γ-カプロラクトン、δ-カプロラクトン、ε-カプロラクトンなどの5乃至7員環ラクトンを用いることができる。なかでも、γ-ブチロラクトンが好ましい。ラクトン化合物はいくつかを併用することもできる。

【0011】ラクトン化合物は、非水溶媒の10〜99.9重量%を占めるように用いる。12〜99重量%、特に15〜98重量%を占めるように用いるのが好ましい。ラクトン化合物には、非水系電解液に常用されている他の非水溶媒を併用することもできる。このような非水溶媒としては、環状カーボネート、鎖状カーボネート、カルボン酸エステル、鎖状エーテルなどが挙げら

れる。

【0012】環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートなどが挙げられる。鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、n-プロピルイソプロピルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート、ジイソブチルカーボネート、ジ-t-ブチルカーボネート、n-ブチルイソブチルカーボネート、n-ブチル-t-ブチルカーボネート、イソブチル-t-ブチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチル-n-プロピルカーボネート、n-ブチルメチルカーボネート、イソブチルメチルカーボネート、エチル-n-プロピルカーボネート、n-ブチルエチルカーボネート、イソブチルエチルカーボネート、t-ブチルエチルカーボネート、n-ブチル-n-プロピルカーボネート、イソブチル-n-プロピルカーボネート、n-ブチルイソプロピルカーボネート、イソブチルイソプロピルカーボネート、t-ブチルイソプロピルカーボネートなどが用いられ、なかでも、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートが好ましい。

【0013】カルボン酸エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸-イソプロピル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸-t-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸-n-プロピル、プロピオン酸-イソプロピル、プロピオン酸-n-ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸-t-ブチルなどが用いられ、なかでも、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルが好ましい。

【0014】鎖状エーテルとしては、ジメトキシメタン、1, 2-ジメトキシエタン、ジエトキシメタン、1, 2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシメタン、エトキシメトキシエタンなどが用いられ、なかでも、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンが好ましい。これらの溶媒は、非水溶媒の0~89.9重量%を占めるように用いられる。

【0015】本発明では、非水溶媒に一般式(1)で表される含窒素ヘテロ環化化合物を含有させる。一般式

(1)の化合物において、Aで表されるカルボニル基を有する含窒素ヘテロ環は、単環でも、ベンゼン環などと縮合していてもよい。環内のカルボニル基数は1~4である。含窒素ヘテロ環の具体例としては、ピロリジン、イミダゾリジン、オキサゾリジン、チアゾリジン、ピバリン、ピリジン、オキサジン、(イソ)インドリン、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、キノリン、キナゾリン、ベンゾオキサジン

などが挙げられる。

【0016】一般式(1)の化合物において、Rがアルキル基を表す場合、そのアルキル基は置換基を有していてもよい炭素数1~4のアルキル基であり、好ましくはメチル基又はエチル基である。Rがアルケニル基を表す場合、そのアルケニル基は置換基を有していてもよい炭素数2~4のアルケニル基であり、好ましくはビニル基である。

【0017】Rが(ヘテロ)アリール基を表す場合、その(ヘテロ)アリール基は置換基を有していてもよいフェニル基又はピリジル基である。一般式(1)で表される含窒素ヘテロ環化化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

1) ピロリジン化合物

1-メチル-2-ピロリドン、1-エチル-2-ピロリドン、1-ピロリドン、1-エチル-3-ピロリドン、1-ピニル-3-ピロリドン等の1-アルキル(又はアルケニル)ピロリドン化合物；1-フェニル-2-ピロリドン、1-フェニル-3-ピロリドン等の1-アリールピロリドン化合物；N-メチルスクシンイミド、N-エチルスクシンイミド、N-シクロヘキシルスクシンイミド、N-イソブチルスクシンイミド等のN-アルキルスクシンイミド化合物；N-ビニルスクシンイミド等のN-アルケニルスクシンイミド化合物；N-フェニルスクシンイミド、N-(p-トリル)スクシンイミド、N-(3-ピリジル)スクシンイミド等のN-(ヘテロ)アリールスクシンイミド化合物。

2) (イソ) インドリン化合物

1-メチル-2-インドリノン、1-エチル-2-インドリノン、1-ピニル-2-インドリノン、1-メチル-3-インドリノン、1-エチル-3-インドリノン、1-ピニル-3-インドリノン等の1-アルキル(又はアルケニル)インドリノン化合物；1-フェニル-2-インドリノン等の1-アリールインドリノン化合物；N-メチルフタルイミド、N-エチルフタルイミド等のN-アルキルフタルイミド化合物；N-ビニルフタルイミド等のN-アルケニルフタルイミド化合物；N-フェニルフタルイミド等のN-アリールフタルイミド化合物。

3) イミダゾリジン化合物

1, 3-ジメチルイミダゾリジン-2, 5-ジオン、1-エチル-3-メチルイミダゾリジン-2, 5-ジオン、1, 3-ジエチルイミダゾリジン-2, 5-ジオン、1, 3-ジピニルイミダゾリジン-2, 5-ジオン等の1, 3-ジアルキル(又はアルケニル)イミダゾリジン-2, 5-ジオン化合物；1-メチル-3-フェニルイミダゾリジン-2, 5-ジオン等の1-アルキル-3-アリールイミダゾリジン-2, 5-ジオン化合物；

1, 3-ジフェニルイミダゾリジノン-2, 5-ジオン等の1, 3-ジアリールイミダゾリジノン-2, 5-ジオン化合物; 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1-エチル-3-メチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジビニル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチル-4-イミダゾリジノン、1-エチル-3-メチル-4-イミダゾリジノン、3-エチル-1-メチル-4-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-4-イミダゾリジノン等の1, 3-ジアールキル(又はアルケニル)イミダゾリジノン化合物; 1-メチル-3-フェニル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-フェニル-4-イミダゾリジノン、3-メチル-1-フェニル-4-イミダゾリジノン等の1

(3)-アルキル-3(1)-アリールイミダゾリジノン化合物; 1, 3-ジフェニル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジフェニル-4-イミダゾリジノン等の1, 3-ジアリールイミダゾリジノン化合物。

4) ベンゾイミダゾール化合物

1, 3-ジメチル-2, 3-ジヒドロベンゾイミダゾール-2-オン、1-エチル-3-メチル-2, 3-ジヒドロベンゾイミダゾール-2-オン、1, 3-ジエチル-2, 3-ジヒドロベンゾイミダゾール-2-オン、1, 3-ジビニル-2, 3-ジヒドロベンゾイミダゾール-2-オン等の1, 3-ジアールキル(又はアルケニル)-2, 3-ジヒドロベンゾイミダゾール-2-オン化合物; 1-メチル-3-フェニル-2, 3-ジヒドロベンゾイミダゾール-2-オン等の1-アルキル-3-アリール-2, 3-ジヒドロベンゾイミダゾール-2-オン化合物; 1, 3-ジフェニル-2, 3-ジヒドロベンゾイミダゾール-2-オン等の1, 3-ジアリール-2, 3-ジヒドロベンゾイミダゾール-2-オン化合物。

5) オキサゾリジン化合物

3-メチル-2-オキサゾリジン、3-エチル-2-オキサゾリジン、3-メチル-4-オキサゾリジン、3-エチル-4-オキサゾリジン、3-メチル-5-オキサゾリジン、3-エチル-5-オキサゾリジン等の3-アルキルオキサゾリジン化合物; 3-フェニル-2-オキサゾリジン、3-フェニル-4-オキサゾリジン、3-フェニル-5-オキサゾリジン等の3-アリールオキサゾリジン化合物; 3-メチルオキサゾリジン-2, 4-ジオン、3-エチルオキサゾリジン-2, 4-ジオン、3-ビニルオキサゾリジン-2, 4-ジオン、3-メチルオキサゾリジン-2, 5-ジオン、3-エチルオキサゾリジン-2, 5-ジオン、3-ビニルオキサゾリジン-2, 5-ジオン等の3-アルキル(又はアルケニル)オキサゾリジン

オン化合物; 3-フェニルオキサゾリジン-2, 4-ジオン、3-フェニルオキサゾリジン-2, 5-ジオン等の3-アリールオキサゾリジンジオン化合物。

6) ベンゾオキサゾール化合物

3-メチル-2, 3-ジヒドロベンゾオキサゾール-2-オン、3-エチル-2, 3-ジヒドロベンゾオキサゾール-2-オン、3-ビニル-2, 3-ジヒドロベンゾオキサゾール-2-オン等の3-アルキル(又はアルケニル)-2, 3-ジヒドロベンゾオキサゾール化合物; 3-フェニル-2, 3-ジヒドロベンゾオキサゾール-2-オン等の3-アリール-2, 3-ジヒドロベンゾオキサゾール-2-オン化合物。

7) チアゾリジン化合物

3-メチル-2-チアゾリジン、3-エチル-2-チアゾリジン、3-ビニル-2-チアゾリジン、3-メチル-4-チアゾリジン、3-エチル-4-チアゾリジン、3-ビニル-4-チアゾリジン、3-メチル-5-チアゾリジン、3-エチル-5-チアゾリジン、3-ビニル-5-チアゾリジン等の3-アルキル(又はアルケニル)チアゾリジン化合物; 3-フェニル-2-チアゾリジン、3-フェニル-4-チアゾリジン、3-フェニル-5-チアゾリジン等の3-アリールチアゾリジン化合物; 3-メチルチアゾリジン-2, 4-ジオン、3-エチルチアゾリジン-2, 4-ジオン、3-ビニルチアゾリジン-2, 4-ジオン、3-メチルチアゾリジン-2, 5-ジオン、3-エチルチアゾリジン-2, 5-ジオン、3-ビニルチアゾリジン-2, 5-ジオン等の3-アルキル(又はアルケニル)チアゾリジンジオン化合物; 3-フェニルチアゾリジン-2, 4-ジオン、3-フェニルチアゾリジン-2, 5-ジオン等の3-アリールチアゾリジンジオン化合物。

8) ベンゾチアゾール化合物

3-メチル-2, 3-ジヒドロベンゾチアゾール-2-オン、3-ビニル-2, 3-ジヒドロベンゾチアゾール-2-オン等の3-アルキル(又はアルケニル)-2, 3-ジヒドロベンゾチアゾール-2-オン化合物; 3-フェニル-2, 3-ジヒドロベンゾチアゾール-2-オン等の3-アリール-2, 3-ジヒドロベンゾチアゾール-2-オン化合物。

9) ヒベリジン化合物

1-メチル-2-ヒベリジン、1-エチル-2-ヒベリジン、1-ビニル-2-ヒベリジン、1-メチル-3-ヒベリジン、1-エチル-3-ヒベリジン、1-ビニル-3-ヒベリジン、1-メチル-4-ヒベリジン、1-エチル-4-ヒベリジン、1-ビニル-4-ヒベリジン、1-メチル-5-ヒベリジン、1-エチル-5-ヒベリジン、1-ビニル-5-ヒベリジン等の1-フェニル-2-ヒベリジン、1-フェニル-3-ヒベリジン、1-フェニル-4-ヒベリジン等の1-アリールヒベリド

1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-2-オン、1, 3-ジエチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-2-オン、1-エチル-3-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-2-オン、3-エチル-1-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-2-オン、1, 2, 3, 4-ジビニル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキナゾリン-2-オン

オキサジン-4-オン、2-メチル-2H-3, 4,
5, 6-テトラヒドロ-1, 2-オキサジン-5-
オン、2-エチル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒド
ロ-1, 2-オキサジン-5-オン、2-ビニル-2H-
3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 2-オキサジン-
5-オン、2-メチル-2H-3, 4, 5, 6-テトラ
ヒドロ-1, 2-オキサジン-6-オン、2-エチル
2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 2-オキサ
ジン-6-オン、2-ビニル-2H-3, 4, 5, 6,
テトラヒドロ-1, 2-オキサジン-6-オン、3-メ
チル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 3-
オキサジン-2-オン、3-エチル-2H-3, 4,
5, 6-テトラヒドロ-1, 3-オキサジン-2-
オン、3-ビニル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒド
ロ-1, 3-オキサジン-2-オン、3-メチル-2H-
3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 3-オキサジン-
4-オン、3-エチル-2H-3, 4, 5, 6-テトラ
ヒドロ-1, 3-オキサジン-4-オン、3-ビニル
2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 3-オキサ
ジン-4-オン、3-メチル-2H-3, 4, 5, 6-
テトラヒドロ-1, 3-オキサジン-5-オン、3-
エチル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 3-
オキサジン-5-オン、3-ビニル-2H-3, 4,
5, 6-テトラヒドロ-1, 3-オキサジン-5-
オン、3-メチル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒド
ロ-1, 3-オキサジン-6-オン、3-エチル-2H-
3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 3-オキサジン-
6-オン、3-ビニル-2H-3, 4, 5, 6-テトラ
ヒドロ-1, 3-オキサジン-6-オン、4-メチル
2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 4-オキサ
ジン-2-オン、4-エチル-2H-3, 4, 5, 6-
テトラヒドロ-1, 4-オキサジン-2-オン、4-
ビニル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 4-
オキサジン-2-オン、4-メチル-2H-3, 4,
5, 6-テトラヒドロ-1, 4-オキサジン-3-
オン、4-エチル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒ
ドロ-1, 4-オキサジン-3-オン、4-ビニル-2H-
3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 4-オキサジン-
3-オン等のN-アルキルオキサジノン化合物：2-フ
ェニル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 2-
オキサジン-3-オン、2-フェニル-2H-3,
4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 2-オキサジン-4-
オン、2-フェニル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒ
ドロ-1, 2-オキサジン-5-オン、2-フェニル
2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 2-オキサ
ジン-6-オン、3-フェニル-2H-3, 4, 5, 6-
テトラヒドロ-1, 3-オキサジン-2-オン、3-
フェニル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1,
3-オキサジン-4-オン、3-フェニル-2H-3,
4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 3-オキサジン-5-

オン、3-フェニル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 3-オキサジノン-6-オン、4-フェニル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 4-オキサジノン-2-オン、4-フェニル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 4-オキサジノン-3-オン等のN-アリールオキサジノン化合物。

14) ペンゾオキサジノン化合物

4-メチル-2, 3-ジヒドロ-4H-1, 4-ベンゾオキサジノン-2-オン、4-エチル-2, 3-ジヒドロ-4H-1, 4-ベンゾオキサジノン-2-オン、4-ピニル-2, 3-ジヒドロ-4H-1, 4-ベンゾオキサジノン-2-オン、4-メチル-2, 3-ジヒドロ-4H-1, 4-ベンゾオキサジノン-3-オン、4-フェニル-2, 3-ジヒドロ-4H-1, 4-ベンゾオキサジノン-3-オン、4-ピニル-2, 3-ジヒドロ-4H-1, 4-ベンゾオキサジノン-3-オン等の4-アルキル(又はアルケニル)-1, 4-ベンゾオキサジノン化合物；4-フェニル-2, 3-ジヒドロ-4H-1, 4-ベンゾオキサジノン-2-オン、4-フェニル-2, 3-ジヒドロ-4H-1, 4-ベンゾオキサジノン-3-オン等の4-アリール-1, 4-ベンゾオキサジノン化合物。

【0018】これらの含窒素ヘテロ環のなかでは、1-メチル-2-ピロリジン、1-ピニル-2-ピロリジン、3-メチル-2-オキサゾリジン、3-ピニル-2-オキサゾリジン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジン、1, 3-ジピニル-2-イミダゾリジン、1, 3-ジメチルヘキサヒドロピリミジン-2-オン、1, 3-ジピニルヘキサヒドロピリミジン-2-オン、3-メチル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 3-オキサジノン-2-オン及び3-ピニル-2H-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-1, 3-オキサジノン-2-オンが好ましい。

【0019】一般式(1)で表される含窒素ヘテロ環化合物は、単独でも、2種類以上を併用してもよいが、非水溶媒中の存在量が、通常0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%となるように用いられる。一般式(1)で表される含窒素ヘテロ環化合物は、電極表面にリチウムイオン透過性で安定性のよい皮膜を形成し、電解液の分解を阻止するものと推定される。電解液中の存在量が少なすぎると皮膜の形成が不完全となり、所期の効果が十分に発現しない。逆に多すぎると電池特性に悪影響を及ぼす。

【0020】本発明に係る電解液は、更に、公知の皮膜生成剤、過充電防止剤、脱水剤、脱酸剤などを含有している。例えば、ビニレンカーボネート等の不飽和環状カーボネート；ピニルエチレンカーボネート等のアルケニル基を有する飽和環状カーボネート；フェニルエチレンカーボネート等のアリール基を有する飽和環状カーボネート；エチレンサルファイト等の環状サルファイト；プロパンスルホン等の環状スルホン；無水コハク

酸、無水マロン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸等の環状カルボン酸無水物などの皮膜生成剤を電解液中に含有させることができる。このような皮膜生成剤を含有していると、充放電効率、容量維持特性が更に良好となる。皮膜生成剤は、非水溶媒中に、0.1～5重量%となるように添加されるのが好ましい。

【0021】また、例えば、特開平8-203560号、特開平7-302614号、特開平9-508222号、特開平8-273700号、特開平9-17447号各公報等に記載されているベンゼン誘導体；特開平9-106835号、特開平9-171840号、特開平10-321258号、特開平7-302614号、特開平7-302614号、特開平11-162512号、特許2939469号、特許2963898号各公報等に記載されているビフェニル及びその誘導体；特開平9-45369号、特開平10-321258号各公報等に記載されているピロール誘導体；特開平7-320778号、特開平7-302614号各公報等に記載されているアニリン誘導体等の芳香族化合物；特許2983205号公報等に記載されているエーテル系化合物；特開平2001-15158に記載されている化合物などの過充電防止剤を電解液中に含有させると、過充電状態を防止することができる。過充電防止剤は、非水溶媒中に、0.1～5重量%となるように含有させるのが好ましい。

【0022】本発明に係る電解液の溶質には、リチウム塩が用いられる。リチウム塩は、溶質として使用し得るものであれば任意のものを使用することができる。具体例としては、

1) 無機リチウム塩：LiPF₆、LiAsF₆、LiBF₄、LiAlF₄、LiAlF₆、LiSiF₆等の無機フッ化物塩、LiClO₄等の過ハロゲン酸塩
2) 有機リチウム塩：LiCF₃SO₃等の有機スルホン酸塩、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)₂(C₄F₉SO₂)等のパーフルオロアルキルスルホン酸イミド塩、LiC(CF₃SO₂)₃等のパーフルオロアルキルスルホン酸メチド塩、LiPF₃(C₂F₅)₃、LiBF₂(CF₃)₂、LiBF₃(CF₃)₃等の無機フッ化物塩の一部のフッ素をパーフルオロアルキル基で置換した塩、LiB(CF₃COO)₄、LiB(OCOCF₂COO)₂、LiB(OCOC₂F₄COO)₂等のリチウムテトラキス(パーフルオロカルボキシレート)ボレート塩が挙げられる。

【0023】これらのリチウム塩は、単独でも、2種類以上を混合して用いてもよい。上記リチウム塩の中では、溶解度、イオン移動度、電気伝導率特性の面から、LiPF₆、LiBF₄、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)₂(C₄F₉SO₂)₂、LiPF₃(CF₃)₃、LiPF₃(C₂F₅)₃、

$\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiB}(\text{OOCF}_2\text{COO})_2$ が好ましく、 LiPF_6 は LiBF_4 が更に好ましい。特に、非水溶媒がγ-ブチロラクトンを60重量%以上含む場合には、 LiBF_4 がリチウム塩全体の50重量%以上であることが好ましい。

【0024】 電解液中のリチウム塩の濃度が、0.5～3モル/リットルとなるように電解液を調整する。濃度が低すぎると、電解液の電気伝導率が不十分となり、濃度が高すぎると、粘度の上昇により電気伝導率が低下したり、低温でリチウム塩が析出しやすくなるため、電池の性能が低下してしまう。本発明に係る電池の負極には、リチウムを吸蔵及び放出することができる任意の材料を用いることができる。具体例としては、様々な熱分解条件下で有機物の熱分解物、人造黒鉛、天然黒鉛等の炭素質材料；金属酸化物材料；リチウム金属；種々のリチウム合金が挙げられる。

【0025】 炭素質材料としては、種々の原料から得た易黒鉛性ピッチを高温度熱処理して製造された人造黒鉛及び精製天然黒鉛並びにこれらの黒鉛にピッチを含む種々の表面処理を施したものが好ましい。黒鉛材料としては、学振法によるX線回折で求めた格子面(002面)のd値(層間距離)が、0.335～0.34nmであるものが好ましく、0.335～0.337nmであるものがより好ましい。灰分は1重量%以下であるものが好ましく、0.5重量%以下がより好ましく、0.1重量%以下のものが更に好ましい。学振法によるX線回折で求めた結晶子サイズ(Lc)は、30nm以上であるものが好ましい。結晶子サイズ(Lc)は、50nm以上のもものが好ましく、100nm以上であるものがより好ましい。レーザー回折・散乱法によるメジアン径は、1μm～100μmが好ましく、3μm～50μmがより好ましく、5μm～40μmが更に好ましく、7μm～30μmのものが特に好ましい。BET法比表面積は、0.5m²/g～2.5.0m²/gであり、0.7m²/g～2.0m²/gが好ましく、1.0m²/g～1.5.0m²/gがより好ましく、1.5m²/g～1.0.0m²/gのものが更に好ましい。アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、1580～1620cm⁻¹の範囲のピークP_A(ピーク強度I_A)と1350～1370cm⁻¹の範囲のピークP_G(ピーク強度I_G)との強度比R=I_G/I_Aが、0～0.5であり、1580～1620cm⁻¹の範囲のピークの半幅幅が26cm⁻¹以下、1580～1620cm⁻¹の範囲のピークの半幅幅が25cm⁻¹以下であるものが好ましい。

【0026】 また、炭素質材料には、リチウムを吸蔵及び放出可能な他の負極材料を混合して用いることもできる。炭素質材料以外のリチウムを吸蔵及び放出可能な負極材料としては、Ag、Zn、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、P、Sb、Bi、Cu、Ni、S

r、Ba等の金属とLiの合金；これら金属の酸化物等の金属酸化物材料；リチウム金属が挙げられ、このうち、Sn酸化物、Si酸化物、Al酸化物、Sn、Si、Alのリチウム合金、金属リチウムが好ましい。

【0027】 これらの負極材は、単独でも、2種類以上を混合して用いてもよい。負極は、通常の方法により製造される。例えば、負極材に、必要に応じて結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体の基板に塗布し、乾燥することにより負極を製造する。また、該負極材をそのままロール成形してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極とすることもできる。

【0028】 結着剤、増粘剤及び導電材は、電極製造時に使用する溶媒や電解液及び電池に用いる他の材料に対して安定であれば、任意のものを使用することができる。通常は、結着剤として、ポリフッ化ビニレン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン-ブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム等が用いられる。増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等が用いられる。

【0029】 導電材としては、銅、ニッケル等の金属材料；グラファイト、カーボンブラック等の導電性炭素質材料が用いられる。集電体の材質としては、銅、ニッケル、ステンレス等の金属が挙げられ、これらの中では、薄膜に加工しやすく、安価な銅箔が好ましい。電池の正極には、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料をはじめ、公知の種々のリチウムを吸蔵及び放出可能な材料を使用することができる。また、正極は、上述した負極に準じて製造することができる。

【0030】 正極用集電体の材質は、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属又はその合金が用いられる。これらの中で、アルミニウム又はその合金が好ましい。電池の正極と負極を隔離するセパレータとしては、電解液に対して安定で、十分な保液性を有するものであれば、任意のものを使用することができる。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シート及び不織布等が用いられる。

【0031】 本発明に係る電池の製造は、通常の水系電解液二次電池で用いられている方法の中から、適宜、選択することができる。電池は、常用されている任意の形状とすることができる。例えば、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイダアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ等が挙げられる。

【0032】

【実施例】 以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を

更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

【実施例 1】 γ -ブチロラクトン 9.5 重量%、1-メチルピロリドン 5 重量%の非水溶媒を調製し、これに乾燥アルゴン雰囲気下で、十分に乾燥したホウフ化リチウム (LiBF_4) を、1 モル/リットルの割合になるように溶解させて電解液とした。

【0033】 (実施例 2) 1-メチルピロリドンに代えて、3-メチル-2-オキサゾリドンを用いた以外は、実施例 1 と同様にして電解液を調製した。

(実施例 3) 1-メチルピロリドンに代えて、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンを用いた以外は、実施例 1 と同様にして電解液を調製した。

【0034】 (実施例 4) 1-メチルピロリドンに代えて、1-エチルピロリドンを用いた以外は、実施例 1 と同様にして電解液を調製した。

(実施例 5) γ -ブチロラクトン 9.0 重量%、1-エチルピロリドン 5 重量%及びビニレンカーボネート 5 重量%の非水溶媒を調製し、これに LiBF_4 を 1 モル/リットルとなるように溶解させて電解液とした。

【0035】 (実施例 6) γ -ブチロラクトン 1.9 重量%、エチレンカーボネート 1.9 重量%、エチルメチルカーボネート 6.0 重量%及び 1-メチルピロリドン 2 重量%の非水溶媒を調製し、乾燥アルゴン雰囲気下で、十分に乾燥した LiBF_4 を 1 モル/リットルになるように溶解させて電解液とした。

【0036】 (実施例 7) γ -ブチロラクトン 1.8 重量%、エチレンカーボネート 1.8 重量%、エチルメチルカーボネート 6.0 重量%、1-メチルピロリドン 2 重量%及びビニレンカーボネート 2 重量%の非水溶媒を調製し、これに乾燥アルゴン雰囲気下で、十分に乾燥した LiBF_4 を、1 モル/リットルになるように溶解させて電解液とした。

【0037】 (実施例 8) γ -ブチロラクトン 1.8 重量%、エチレンカーボネート 1.8 重量%、エチルメチルカーボネート 6.0 重量%、1-メチルピロリドン 2 重量%及びビニレンカーボネート 2 重量%の非水溶媒を調製し、これに乾燥アルゴン雰囲気下で、十分に乾燥した六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1 モル/リットルになるように溶解させて電解液とした。

【0038】 (実施例 9) γ -ブチロラクトン 1.8 重量%、エチレンカーボネート 1.8 重量%、エチルメチルカーボネート 6.0 重量%、1-メチルピロリドン 2 重量%及びビニレンカーボネート 2 重量%の非水溶媒を調製し、これに乾燥アルゴン雰囲気下で、十分に乾燥した LiBF_4 を 0.5 モル/リットルになるように溶解させて、更に乾燥アルゴン雰囲気下で、十分に乾燥した LiPF_6 を 0.5 モル/リットルになるように溶解させて電解液とした。

【0039】 (比較例 1) γ -ブチロラクトンに、 Li

BF_4 を 1 モル/リットルとなるように溶解させて電解液を調製した。

(比較例 2) γ -ブチロラクトン 9.5 重量%、ビニレンカーボネート 5 重量%の非水溶媒を調製し、 LiBF_4 を 1 モル/リットルとなるように溶解させて電解液とした。

【0040】 (比較例 3) プロピレンカーボネートに、 LiPF_6 を 1 モル/リットルとなるように溶解させて電解液を調製した。

(比較例 4) プロピレンカーボネート 9.5 重量%、ビニレンカーボネート 5 重量%の非水溶媒を調製し、 LiPF_6 を 1 モル/リットルとなるように溶解させて電解液とした。

(正極の作製) 正極活性物質としての $\text{LiC}_{10}\text{O}_2$ 8.5 重量%、にカーボンブラック 6 重量%及びポリフッ化ビニレン $\text{KF}-1000$ (異羽化学社製、商品名) 9 重量%を加え混合し、1-メチルピロリドンで分散し、スラリー状としたものを正極集電体である厚さ 20 μm のアルミニウム箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径 12.5 mm の円盤状に打ち抜いて正極とした。

(負極の作製) X線回折における格子面 (002 面) の d 値が 0.336 nm、晶子サイズ (L_c) が、100 nm 以上 (264 nm)、灰分が 0.04 重量%、レーザ一回折・散乱法によるメジアン径が 7 μm 、BET 法比表面積が 8.9 m^2/g 、アルゴンイオンレーザ光を用いたラマンスペクトル分析において 1580~1620 cm^{-1} の範囲のピーク P_A (ピーク強度 I_A) と 1350~1370 cm^{-1} の範囲のピーク P_B (ピーク強度 I_B) との強度比 $R = I_B/I_A$ が、0.15、1.580~1620 cm^{-1} の範囲のピークの半幅幅が 22.2 cm^{-1} である人造黒鉛粉末 $\text{KS}-44$ (ティムカル社製、商品名) 9.4 重量%に、蒸留水で分散させたスチレン-ブタジエンゴム (SBR) を固相分で 6 重量%となるように加えた。これをディスパーザーで混合してスラリー状とし、負極集電体である厚さ 18 μm の銅箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径 12.5 mm の円盤状に打ち抜いて負極とした。

(コイン型セルの作製) 上記の正極、負極及び電解液を用いて、電池を作製した。正極導電体を兼ねるステンレス鋼製の缶体に正極を收容し、その上に電解液を含浸させたポリエチレン製のセパレータを介して負極を載置した。この缶体と負極導電体を兼ねる封口板とを、絶縁用のガスケットを介してかしめて密封し、コイン型セルを作製した。

(コイン型セルの評価) 25℃において、充電終止電圧 4.2 V、放電終止電圧 2.5 V、0.5 mA 定電流で充放電試験を行い、2 サイクル目の放電容量を 2 サイクル目の充電容量で割った値を 2 サイクル目充放電効率とした。

【0041】 また、5 サイクル目には同一条件にて充電

したのち充電状態で85℃で72時間保存した後放電させた。6サイクル目に再度25℃で同一条件で充電した値を4サイクル目の充電容量で割った値を容量維持率とした。実施例1～9、比較例1～4の電解液を用い、上述した方法により製造した二次電池を評価した。結果を表1に示す。

【0042】

【表1】

表1

	2サイクル目 充放電効率 (%)	容量維持率 (%)
実施例1	99	71
実施例2	98	73
実施例3	97	71
実施例4	98	72
実施例5	96	70
実施例6	99	73
実施例7	99	75
実施例8	99	76
実施例9	99	78
比較例1	90	48
比較例2	95	57
比較例3	動作せず	動作せず
比較例4	91	69

【0043】

【発明の効果】本発明により、充放電効率が高く、容量維持特性に優れ、広い温度範囲において優れた電池特性を示す安全な非水系電解液二次電池を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 藤井 隆
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社内

(72)発明者 宇恵 誠
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社内
Fターム(参考) SH029 AJ02 AJ05 AK03 AL07 AL12
AM02 AM03 AM07 DJ09 HJ01